

PCT

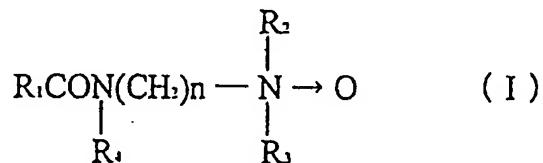
世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



| | | | |
|---|--|--|------------------------------------|
| (51) 国際特許分類6 C11D 1/75, 3/08, 17/00, 1/83 | | A1 | (11) 国際公開番号 WO97/33960 |
| | | | (43) 国際公開日 1997年9月18日(18.09.97) |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00666</p> <p>(22) 国際出願日 1997年3月5日(05.03.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/56114 1996年3月13日(13.03.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 田方秀次(TAGATA, Shuji)[JP/JP] 上中博和(UENAKA, Hirokazu)[JP/JP] 久保 誠(KUBO, Makoto)[JP/JP] 坂井隆也(SAKAI, Takaya)[JP/JP] 山村正明(YAMAMURA, Masaaki)[JP/JP] 森山 登(MORIYAMA, Noboru)[JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社 研究所内 Wakayama, (JP)</p> | | <p>(74) 代理人 弁理士 古谷 鰐, 外(FURUYA, Kaoru et al.) 〒103 東京都中央区日本橋茅場町1-8-11 日本橋TMビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, US, VN, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> | |
| <p>(54) Title: HIGH-DENSITY GRANULATED DETERGENT COMPOSITION</p> <p>(54) 発明の名称 高密度粒状洗剤組成物</p> <p>(57) Abstract A high-density granulated detergent composition having excellent biodegradability and safety and an enhanced detergency, which comprises an amidoamine oxide surfactant (a) of general formula (I), an aluminosilicate salt (b) and an alkaline agent (c) at specific proportions and has a bulk density of 0.6 to 1.2 g/ml. In said formula R₁ is C₁₀-C₂₀ alkyl or alkenyl; R₂ and R₃ are each H, C₁-C₃ alkyl or alkenyl; R₄ is H, C₁-C₅ alkyl or alkenyl; and n is 1 to 5.</p> | | | |
| $ \begin{array}{c} \text{R}_2 \\ \\ \text{R}_1 \text{CON}(\text{CH}_2)_n - \text{N} - \text{O} \\ \qquad \\ \text{R}_4 \qquad \text{R}_3 \end{array} \quad (I) $ | | | |

(57) 要約

生分解性と安全性に優れ、且つより洗浄力の高い高密度の粒状洗剤組成物を提供する。(a)下記一般式で表されるアミドアミノキサイド型界面活性剤と、(b)アルミノ珪酸塩と(c)アルカリ剤とをそれぞれ特定の比率で含有する嵩密度が0.6～1.2 g／mlの高密度粒状洗剤組成物である。



式中、 R_1 は炭素数10～20のアルキル基又はアルケニル基、 R_2 、 R_3 はH又は炭素数1～3のアルキル基もしくはアルケニル基、 R_4 はH又は炭素数1～5のアルキル基もしくはアルケニル基である。 n は1～5である。

| 情報としての用途のみ | | | |
|--|----------------|----------------|---------------|
| PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード | | | |
| AL アルバニア | ES エストニア | LR リベリア | RU ロシア連邦 |
| AM アルメニア | ESS スペイン | LST レント | SDE スーダン |
| AT オーストリア | FI フィンランド | LUV ルクセンブルグ | SEG シンガポール |
| AU オーストラリア | FR ガボン | MC モナコ | SKN ローヴェニニア |
| AZ アゼルバイジャン | GB イギリス | MD モルドバ | SZK ベルギー |
| BB バルバドス | GE ハルジア | MG マダガスカル | TDG ブルガリア |
| BEE ベルギー | GH ガーナ | MK マケドニア旧ユーゴスラ | TG ブラジル |
| BFG ブルギリア・ファソ | GN ギニア | WY アルゼンチン | TJ カーボルト |
| BGG ブルガリア | GR ギリシャ | ML マリ | TM タジキスタン |
| BH ベナン | GU ハンガリー | MN モンゴル | TR トルコ |
| BR ブラジル | HU アイルランド | MR モーリタニア | TI トリニダード・トバゴ |
| BY ベラルーシ | IE アイスランド | MW モラヴィア | UAG ウクライナ |
| CA カナダ | IS イタリア | MEX メキシコ | UAS ミャンマー |
| CFG 中央アフリカ共和国 | JP 日本 | NE ニジエール | UZ モロッコ |
| CGH コンゴー | KE ケニヤ | NO ノルウェー | VNU ヴィエトナム |
| CM スイス | KG キルギスタン | NZ ニュージーランド | YU ユーゴスラビア |
| CMR コート・ジボアール | KM キューバ | PLO ポルトガル | |
| CN カメルーン | KR 朝鮮民主主義人民共和国 | PTO ルーマニア | |
| CNZ 中国 | KRPA 大韓民国 | | |
| CZE チェコ共和国 | KRZI カザフスタン | | |
| DK ドイツ | KRZT ヒンズイタイン | | |
| DK デンマーク | LLK リスリランカ | | |

明細書

高密度粒状洗剤組成物

発明の背景

本発明は高密度の非イオン性洗剤組成物に関する。更に詳しくは生分解性と安全性に優れたアミドアミンオキサイド型界面活性剤を界面活性剤の主成分とする洗浄力の高い非イオン性高密度粒状洗剤組成物に関する。

従来の技術

衣料用洗剤は汚れを可溶化したり、纖維から洗濯液中に溶解、分散させる界面活性剤、汚れの分解や可溶化（乳化）を促進させるアルカリ剤、汚れを分散させるための高分子化合物、界面活性剤の能力を低下させるカルシウムやマグネシウム等を洗濯液中から除去するための金属封鎖剤などにより基本的に構成されている。これらの成分のうち、それ自体で洗浄性能を示すものではないが、界面活性剤と組合せることで洗浄力を向上させる目的の物質を一般に洗剤ビルダーと呼んでいる。これら洗剤ビルダーのうち、特に前述した金属イオン封鎖剤は界面活性剤の性能をより効果的に発現させるための物質であり、極めて重要なビルダーである。

界面活性剤は前述のように汚れを纖維から除く主要な働きをする。洗剤に用いられる界面活性剤はアニオン性のものと非イオン性のものに大別される。アニオン性界面活性剤の代表的なものは、炭素数8～16のアルキルベンゼンスルホン酸塩、炭素数10～18の高級アルコールの硫酸エステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩（S A S）、 α -スルホ脂肪酸エステル塩などであり、非イオン界面活性剤の代表的なものはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどである。

非イオン性活性剤はアミンオキサイドと炭酸塩を組み合わせることが J P-A 4 7 - 3 4 6 0 4 に開示されている。

また、J P-A 6 1 - 2 8 3 6 9 5 は、アミドアミンオキサイド型界面活性

剤をシャンプーや液体洗浄剤として開示しており、アミドアミンオキサイドとアシル化アミノ酸とを組み合わせることが開示されている。しかし、ここにはゼオライト、シリケートをさらに併用することは開示していない。さらに、アミドアミンオキサイド型界面活性剤を高密度の粒状洗剤組成物の界面活性剤の主成分として用いると、洗浄力に優れたものが得られるということについても示唆していない。

洗剤の高密度化、コンパクト化、小型化は、省資源化、省力化、輸送費の削減などの市場の要求に従い進行している。しかしながら、界面活性剤は依然として上記のものなどが用いられており、高密度洗剤に適したより洗浄性能が高い界面活性剤が要望されている。更に、今日では、高密度化に加えて、洗剤の環境へ及ぼす影響が緩和されることも要求されている。

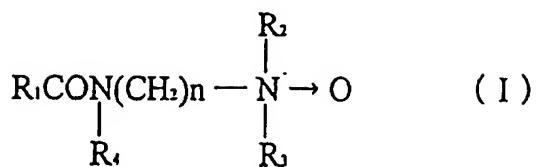
アミドアミンオキサイド界面活性剤は生分解性が良く、水への溶解性や人体への安全性も優れた界面活性剤であるが、これを主成分とした高密度粒状洗剤の洗浄性については未だ十分に検討されていない。

発明の開示

このような状況から、本発明の目的はアミドアミンオキサイド界面活性剤を洗剤の主洗浄基剤に用い、より洗浄性の優れた高密度粒状洗剤を提供することである。

本発明者らは種々検討した結果、下記の(I)式で表されるアミドアミンオキサイドを主洗浄成分とし、噴霧乾燥を含む製造工程により得られた高密度粒状洗剤が、上記の従来の界面活性剤をベースにして製造した高密度粒状洗剤に比較して優れた洗浄性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、(a)下記一般式(I)で表されるアミドアミンオキサイド型界面活性剤 15～50 重量%：



(式中、R₁は炭素数10～20のアルキル基又はアルキレン基、R₂、R₃は炭素数1～3のアルキル基又はアルキレン基またはHである。R₄はH、炭素数1～5のアルキル基又はアルキレン基、nは1～5である。)

(b) アルミニノ珪酸塩 5~60 重量%

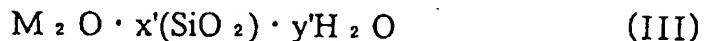
(c) アルカリ剤 5~60 重量%

を含有し、嵩密度が 0.6 ~ 1.2 g / ml である高密度粒状洗剤組成物に関する。

好ましくは、アルカリ剤(c)が次の(II)式又は/及び(III)式の結晶性珪酸塩である。



(式中、M は周期律表の Ia 族元素を表し、Me は IIa 族元素、IIb 族元素、IIIa 族元素、IVa 族元素又は VIII 族元素から選ばれる 1 種又は 2 種以上の組み合わせを示し、 $y/x = 0.5 \sim 2.6$ 、 $z/x = 0.01 \sim 1.0$ 、 $w = 0 \sim 20$ 、 $n/m = 0.5 \sim 2.0$ である。)



(式中、M はアルカリ金属を表し、 $x' = 1.5 \sim 2.6$ 、 $y' = 0 \sim 20$ である。)

(b) が結晶性アルミニシリケートであることがよい。

アニオン界面活性剤及び／又はノニオン界面活性剤(a')を、前記(a)との重量比で、 $(a')/(a) = 1/100 \sim 100/100$ の割合で含有することができる。

アニオン界面活性剤が炭素数 10～18 の高級脂肪酸塩、炭素数 10～18 の直鎖又は分岐鎖の 1 級又は 2 級アルコールの硫酸エステル塩、炭素数 8～20 のアル

コールのエトキシレート化物の硫酸エステル塩、アルキル基の炭素数が 8 ~ 16 のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩及び α -スルホ脂肪酸塩及び α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩から選ばれる少なくとも 1 種であり、ノニオン界面活性剤がポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリコールエーテル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー及びアルカノイルN-メチルグルカミンから選ばれる少なくとも 1 種以上であることが好ましい。

さらに好ましい組成物は、20 ~ 40 重量%の (a)、8 ~ 30 重量%の (b) および 10 ~ 40 重量%の (c) を含む。

(c) アルカリ剤のうち 30 ~ 80 重量%が結晶性シリケートであることもある。

組成物はさらに平均分子量が 1,000 ~ 100,000 であるポリカルボキシレートを含有することもある。

組成物はさらに有機ビルダーとしてアスパラギン酸ジ酢酸塩及び/又はヒドロキシイミノジコハク酸塩を 0.5 ~ 20 重量%含有し、あるいは有機ビルダーとしてアスパラギン酸ジ酢酸塩を 1.0 ~ 5 重量%含有するのがよい。

本発明は、上記の(a)を主成分として、(b)と(c)をビルダーとして併用することであり、生分解性に優れたかつ洗浄力の高い高密度粒状洗剤である。

以下、本発明の非イオン性高密度粒状洗剤組成物に関して説明する。

(a) アミドアミンオキサイド型界面活性剤

本発明に用いられるアミドアミンオキサイド型界面活性剤は前記一般式 (I) で表されるものである。R₂, R₃はメチルの場合、最も効果が高い。R₁は炭素数 12 ~ 14 の場合、最も効果が高くなる。

本発明において、(a) 成分のアミドアミンオキサイド型界面活性剤は組成物中に 15 ~ 50 重量%、好ましくは 20 ~ 40 重量%配合される。(a) 成分の配合量が 15 重量%未満であると洗浄力が低下し、また、50 重量%を超えると吸湿性が増加して粉末物性が低下すると共に水中に存在する Ca イオンや Mg イオンなどの

硬度の影響を受けやすくなり、洗浄力が低下する。

(b) アルミノ珪酸塩

アルミノ珪酸塩としては非晶質、結晶質のいずれも用いることができる。

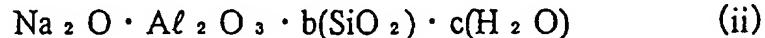
非晶質アルミノ珪酸塩としては、珪素を SiO_2 として、30 重量%以上、好ましくは 40 重量%以上含有するものが良く、また、5%分散液の pH が 9 以上であるものを用いると、高湿度貯蔵後の洗剤の溶解性の劣化が更に改善される。

本発明に用いられる非晶質アルミノ珪酸塩としては、下記一般式 (i) で表されるものが例示され、これらは高吸油性で且つ陽イオン交換能が高い。



[式中、M はアルカリ金属原子、a, b, c は各成分のモル数を表し、一般的には $0.7 \leq a \leq 2.0$ 、 $0.8 \leq b < 4$ 、c は任意の正数である。]

特に次の一般式 (ii)



[ここで、b は 1.8 ~ 3.2、c は 1 ~ 6 の数を表す。]

で表されるものが好ましい。

かかる非結晶アルミノ珪酸塩の製造法を簡単に説明する。まず、 SiO_2 と M_2O (M はアルカリ金属を意味する) のモル比が $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O} = 1.0 \sim 4.0$ であり、 H_2O と M_2O のモル比が $\text{H}_2\text{O} / \text{M}_2\text{O} = 12 \sim 200$ である珪酸アルカリ金属塩水溶液に、 M_2O と Al_2O_3 のモル比が $\text{M}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 = 1.0 \sim 2.0$ であり、 H_2O と M_2O のモル比が $\text{H}_2\text{O} / \text{M}_2\text{O} = 6.0 \sim 500$ である低アルカリアルミン酸アルカリ金属塩水溶液を $15 \sim 60^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30 \sim 50^\circ\text{C}$ の温度のもとで強攪拌下に添加する。また、アルミン酸アルカリ金属塩水溶液に珪酸アルカリ金属塩水溶液を添加してもよい。

次いで生成した白色沈殿物スラリーを $70 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $90 \sim 100^\circ\text{C}$

の温度で 10 分以上 10 時間以下、好ましくは 5 時間以下加熱処理し、その後濾過、洗浄、乾燥することにより有利に得ることができる。この方法によりイオン交換能 $100 \text{ CaCO}_3 \text{ mg/g}$ 以上、吸油能 200 ml/100g 以上の非晶質アルミノ珪酸塩を容易に得ることができる。

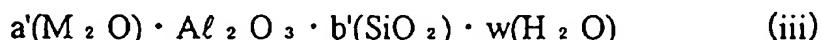
また、非晶質アルミノ珪酸塩の 5 % 分散液の pH は JIS K 6220 に基づいて測定される。即ち、試料約 5 g を硬質三角フラスコに量り採り、炭酸を含まない水 100 ml を加え、栓をして 5 分間振り混ぜる。振り混ぜた後の液を被検液としてガラス電極方法 (JIS Z 8802 の 7.2.3) により pH を測定する。

5 % 分散液の pH が 9.0 以上の非晶質アルミノ珪酸塩を選択することにより、高湿度条件下で貯蔵した場合において溶解性が劣化しない高密度洗剤組成物を得ることができる。

また、洗剤のアルカリ度が非常に高い、或いは貯蔵条件が非常に過酷な場合には更に厳しい 2 % NaOH 水溶液に対する溶解量が 0.5 g 以下であるという条件を満たす非晶質アルミノ珪酸塩を選択するとよい。

即ち、非晶質アルミノ珪酸塩 10 g を 2 % NaOH 水溶液 100 ml に分散し、25 °C 恒温条件で 16 時間攪拌し、濾液中の SiO_2 を比色定量 (比色定量は、油化学 25 卷、p156、1976 年を参照) する方法で、その溶解量が非晶質アルミノ珪酸塩として 0.5 g 以下であるようなものである。

また、結晶質のアルミノ珪酸塩は、一般にゼオライトといわれているものであり、下記式



[式中、M はアルカリ金属原子、 a', b', w は各成分のモル比を表し、一般的には $0.7 \leq a' \leq 1.5$ 、 $0.8 \leq b' \leq 6$ 、 w は任意の正数である。]

で表されるものであり、中でも次の一般式 (iv)



[ここで、n は 1.8 ~ 3.0、w は 1 ~ 6 の数を表す。]

で表されるものが好ましい。結晶性アルミニノ珪酸塩（ゼオライト）としては、A 型、X型、P型ゼオライトに代表される平均一次粒径 0.1 ~ 10 μm の合成ゼオライトが好適に使用される。ゼオライトは粉末及び／又はゼオライトスラリーを乾燥して得られるゼオライト凝集乾燥粒子として配合してもよい。

本発明において、アルミニノ珪酸塩は、組成物中に 5 ~ 60 重量%、好ましくは 8 ~ 30 重量%、特に好ましくは 15 ~ 30 重量% 配合される。アルミニノ珪酸塩の配合量がこの範囲をはずれると洗浄力の低下をきたす。

(c) アルカリ剤

本発明に用いられるアルカリ剤としては、無機のアルカリ金属塩、ポリリン酸塩等が挙げられ、具体的には次の (1)~(2) を用いることが出来る。

(1) 無機のアルカリ金属塩

炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウム $[(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{SiO}_3)_n$ 、ここで、m は 1 ~ 3、n は 1 ~ 5 である]、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、セスキ炭酸ナトリウム、セスキ炭酸カリウム、結晶性珪酸塩などである。

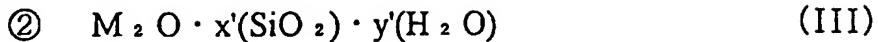
本発明に用いられる結晶性珪酸塩は、珪酸 (SiO_3) のアルカリ金属塩が好ましく、中でも、アルカリ金属珪酸塩の $\text{SiO}_3/\text{M}_2\text{O}$ (但し、M はアルカリ金属を表す) が 0.5 ~ 2.6 であるものが好適に用いられる。従来知られている結晶性珪酸塩は $\text{SiO}_3/\text{M}_2\text{O}$ が 1.9 ~ 4.0 であるが、この比率が 2.6 を超えるものは本発明の対象となる高密度洗剤の配合に向かない場合がある。

本発明に用いられる結晶性珪酸塩として好適なものは、次の組成を有するものである。



[式中、M は周期律表の Ia 族元素を表し、Me は周期律表の IIa 族元素、IIb 族元素、IIIa 族元素、IVa 族元素又はVIII 族元素から選ばれる 1 種又は 2 種以上の組み合わせを示し、 $y/x = 0.5 ~ 2.6$ 、 $z/x = 0.01 ~ 1.0$ 、 $w = 0 ~ 20$ 、

$n/m = 0.5 \sim 2.0$ である。]



[式中、M はアルカリ金属を表し、 $x' = 1.5 \sim 2.6$ 、 $y' = 0 \sim 20$ である。]

まず、前記①の一般式 (II) で表される結晶性珪酸塩について説明する。

一般式 (II) において、M は周期律表の Ia 族元素から選ばれ、Ia 族元素としては、Na、K 等が挙げられる。これらは単独で或いは例えば Na_2O と K_2O とが混合して M_2O 成分を構成してもよい。

Me は周期律表の IIa 族元素、IIb 族元素、IIIa 族元素、IVa 族元素又は VII 族元素から選ばれ、例えば Mg、Ca、Zn、Y、Ti、Zr、Fe 等が挙げられる。これらは特に限定されるものではないが、資源及び安全上の点から好ましくは Mg、Ca である。また、これらは単独で或いは 2 種以上混合していてもよく、例えば MgO 、 CaO 等が混合して Me_2O 成分を構成していてもよい。

また、一般式 (II) において、 y/x は $0.5 \sim 2.6$ であり、好ましくは $1.5 \sim 2.2$ である。 y/x が 0.5 未満では耐水溶性が不十分であり、ケーリング性、溶解性、洗剤組成物の粉末物性に著しく悪影響を及ぼす。また、 y/x が 2.6 を超えると、アルカリ能が低くなり、アルカリ剤として不十分となり、且つイオン交換能も低くなり、イオン交換体としても不十分である。また、一般式 (II) において、 z/x は $0.01 \sim 1.0$ であり、好ましくは $0.02 \sim 0.9$ である。 z/x が 0.01 未満では耐水溶性が不十分であり、 z/x が 1.0 を超えるとイオン交換能も低くなり、イオン交換体として不十分である。 x, y, z は前記の y/x 比、 z/x 比に示されるような関係であれば特に限定されるものではない。なお、前記のように $x(M_2O)$ が例えば $x'(Na_2O) \cdot x''(K_2O)$ となる場合は、 x は $x' + x''$ となる。このような関係は、 $z(Me_2O)$ 成分が 2 種以上のものからなる場合における z においても同様である。また、 n/m は、当該元素に配位する酸素イオン数を示し、実質的には 0.5 、 1.0 、 1.5 、 2.0 の値から選ばれる。

一般式 (II) で表される結晶性珪酸塩は、 M_2O 、 SiO_2 、 Me_2O の三成分よりなっている。従って、一般式 (II) で表される結晶性珪酸塩を製造するには、その原料として各成分が必要になるが、本発明においては特に限定されることな

く公知の化合物が適宜用いられる。例えば、M₂O成分、Me_mO_n成分としては、各々の当該元素の単独或いは複合の酸化物、水酸化物、塩類、当該元素含有鉱物が用いられる。具体的には、例えばM₂O成分の原料としては、NaOH、KOH、Na₂CO₃、K₂CO₃、Na₂SO₄等が、Me_mO_n成分の原料としては、CaCO₃、MgCO₃、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂、MgO、ZrO₂、ドロマイト等が挙げられる。SiO₂成分としてはケイ石、カオリン、タルク、溶融シリカ、珪酸ソーダ等が用いられる。

一般式 (II) で表される結晶性珪酸塩の調製方法は、目的とする結晶性珪酸塩のx, y, zの値となるように所定の量比で上記原料成分を混合し、通常300～1500°C、好ましくは500～1000°C、更に好ましくは600～900°Cの範囲で焼成して結晶化させる方法が例示される。この場合、加熱温度が300°C未満では結晶化が不十分で耐水溶性に劣り、また1500°Cを超えると粗大粒子化しイオン交換能が低下する。加熱時間は通常0.1～24時間である。このような焼成は通常、電気炉、ガス炉等の加熱炉で行なうことができる。

このようにして得られた一般式 (II) で表される結晶性珪酸塩は、0.1重量%水分散液において11以上のpHを示し、優れたアルカリ能を示す。また、アルカリ緩衝効果についても特に優れており、炭酸ソーダや炭酸カリウムと比較してもアルカリ緩衝効果が優れるものである。

一般式 (II) で表される結晶性珪酸塩は、イオン交換容量として、少なくとも100CaCO₃ mg/g以上、好ましくは200～600CaCO₃ mg/gを有するものであり、本発明におけるイオン捕捉能を有する物質の一つである。

一般式 (II) で表される結晶性珪酸塩は、前記のようにアルカリ能とアルカリ緩衝効果を有し、更にイオン交換能を有するため、その配合量を適宜調整することにより、前述の洗浄条件を好適に調整することができる。

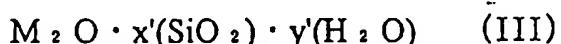
一般式 (II) で表される結晶性珪酸塩は、その平均粒径が0.1～100 μmであることが好ましく、より好ましくは1～60 μmである。平均粒径が100 μmを超えると、イオン交換の発現速度が遅くなる傾向があり、洗浄性の低下を招く。また、0.1 μm未満であると比表面積の増大により吸湿性並びに吸CO₂性が増大し、品質の劣化が著しくなる傾向がある。なお、ここでいう平均粒径とは、粒度

分布のメジアン径である。

このような平均粒径及び粒度分布を有する結晶性珪酸塩は、振動ミル、ハンマーミル、ボールミル、ローラーミル等の粉碎機を用い、粉碎することによって調製することができる。例えば、HB-O₂型振動ミル（中央化工機（株）製）にて粉碎することにより、容易に得ることができる。

次に前記②の一般式(III)で表される結晶性珪酸塩について説明する。

この結晶性珪酸塩は、一般式 (III)



[式中、M はアルカリ金属を表し、 $x' = 1.5 \sim 2.6$ 、 $y' = 0 \sim 20$ である。] で表されるものであるが、一般式 (III) 中の x' 、 y' が $1.7 \leq x' \leq 2.2$ 且つ $y' = 0$ のものが好ましく、陽イオン交換能が $100 \sim 400$ CaCO₃ mg / g のものが使用でき、本発明におけるイオン捕捉能を有する物質の一つである。

一般式 (III) で表される結晶性珪酸塩は、このようにアルカリ能とアルカリ緩衝効果を有し、更にイオン交換能を有するため、その配合量を適宜調整することにより、前述の洗浄条件を好適に調整することができる。

一般式 (III) で表される結晶性珪酸塩は、特開昭 60-227895 号公報 (USP 4,664,839 又は USP 4,820,439 に対応) にその製法が記載されており、一般的には無定形のガラス状珪酸ソーダを $200 \sim 1000$ °C で焼成して結晶性とすることによって得られる。合成方法の詳細は例えば Phys.Chem.Glasses, 7, 127-138 (1966)、Z.Kristallogr., 129, 396-404 (1969) 等に記載されている。また、一般式 (III) で表される結晶性珪酸塩は、例えば、ヘキスト社より商品名「Na-SKS-6」($\delta - Na_2Si_2O_5$) として、粉末状、顆粒状のものが入手できる。

本発明において、一般式 (III) で表される結晶性珪酸塩は、一般式 (II) で表される結晶性珪酸塩と同様に、平均粒径が $0.1 \sim 100$ μm であることが好ましく、より好ましくは $1 \sim 60$ μm である。

本発明において、前記一般式 (II) で表される結晶性珪酸塩、前記一般式

(II) で表される結晶性珪酸塩は、それぞれ単独あるいは2種以上を用いることができる。

(2) ポリリン酸塩

本発明には、オルトリリン酸塩、メタリン酸塩、ピロリン酸塩、トリポリリン酸塩、ヘキサメタリン酸塩などのポリリン酸塩を用いることが出来る。塩としては、H、Na、Kが一般的である。

(c) 成分のアルカリ剤は組成物中に5～60重量%、好ましくは10～40重量%配合される。

組成物中に含まれるアルカリ剤のうち、好ましくは10～100重量%、より好ましくは30～80重量%、特に好ましくは50～80重量%を結晶性珪酸塩が占めることが望ましい。

発明の実施の態様

本発明においては、(a)の界面活性剤の他に、下記のアニオン界面活性剤及び／又はノニオン界面活性剤(a')を配合することができる。ただし、(a')/(a)重量比は1/100～100/100、好ましくは50/100以下である。

(a')のアニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤としては以下のものを用いることができる。

・アニオン界面活性剤

炭素数10～18の高級脂肪酸塩、炭素数10～18の直鎖又は分岐鎖の1級または2級アルコールの硫酸エステル塩、炭素数8～20のアルコールのエトキシレート化物の硫酸エステル塩、アルキル(C₈～C₁₆)ベンゼンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩(SAS)、α-オレフィンスルホン酸塩及びα-スルホ脂肪酸アルキルエステル塩から選ばれる1種または2種以上のアニオン界面活性剤。

・ノニオン界面活性剤

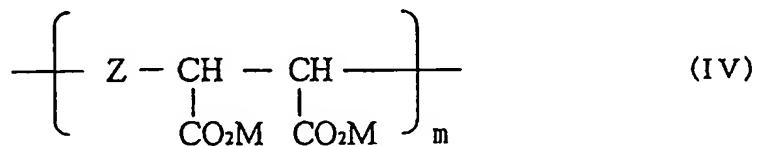
ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー及びアルカノイルN-メチルグルカミンから選ばれる1種又は2種以上のノニオン界面活性剤。

アニオン界面活性剤とノニオン界面活性剤は、それぞれ単独で配合してもいいし、両者の混合物を配合しても良い。

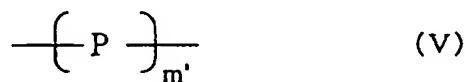
また、本発明においては、アルミノ珪酸塩などの無機のビルダー以外に、以下の有機のビルダーを用いることができる。

<有機ビルダー>

- 1)エタン-1,1-ジホスホン酸、エタン-1,2-トリホスホンなどのホスホン酸の塩
- 2)ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルローズ、ポリアスパラギン酸などの高分子電解質
- 3)ジグリコール酸、オキシジコハク酸などの有機酸塩
- 4)分子量が数百～10万の下記の(IV)式で表されるコポリマー又は／及び(V)式で表されるホモポリマーなどのポリカルボキシレート



(式中、Zは1～8のオレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、メタリルスルホン酸などの(無水)マレイン酸又はマレイン酸塩と共に重合可能なモノマーとあるいはその塩、mはコポリマーの分子量が数百～10万を示すような値である。MはH、Na、K、NH₃である。)



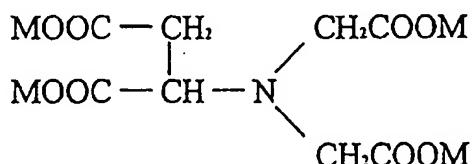
(式中、Pは単独重合可能なモノマーであり、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸などがその例である。m'はホモポリマーの分子量が数百～10万を示すよ

うな値である。ホモポリマーの塩はNa、K、NH₄などである。)

上記の 1)～4)の中では、4)が最も好ましい。4)の (IV) 式のコポリマー又は／及び (V) 式のホモポリマーの配合量は、洗剤組成物 100 重量部に対し、1～8 重量部好ましくは 2～6 重量部である。これらのポリカルボキシレートの中でアクリル酸-マレイン酸コポリマーの塩とポリアクリル酸の塩（それぞれ、Na、K、NH₄）が特に優れている。分子量は 1000～80000 が適している。

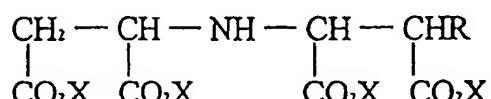
なお、生分解性の良好な有機ビルダーとして、下記のビルダーを配合すると、一層優れた洗浄性能を示す洗剤組成物が得られる。

(1) 下記の化学式で表されるアスパラギン酸ジ酢酸塩



(式中、M は H, Na, K, NH₄ から選ばれる)

(2) 下記の化学式で表されるヒドロキシイミノジコハク酸塩



(式中、R は水素原子又は水酸基を表し、X は水素原子、アルカリ金属又はアンモニウム基を表す。)

1)～2)のビルダーは、組成物中に 0.5～20 重量%、好ましくは、1.0～10 重量%配合される。これらの中で特に、1)が優れた効果を示す。更に、1)を 1.0～5 重量%配合された系で優れた洗浄性能を示す。

更に上記以外の成分として下記のような成分を配合することができる。

漂白剤としては、過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム（1水塩が好ましい）、又は硫酸ナトリウム過酸化水素付加体等が挙げられ、特に過炭酸ナトリウムが好ましい。

漂白活性化剤としては、テトラアセチルエチレンジアミン、アセトキシベンゼンスルホン酸塩、有機過酸前駆体、又は遷移金属を金属イオン封鎖剤で安定化させた金属触媒等が挙げられる。

酵素（本来的に酵素作用を洗浄工程中になす酵素である。）としては、酵素の反応性から分類すると、ヒドロラーゼ類、ヒドラーーゼ類、オキシドレダクターゼ類、テスモラーゼ類、トランスフェラーゼ類及びイソメラーゼ類が挙げられるが、本発明にはいずれも適用できる。特に好ましいのはヒドロラーゼ類であり、プロテアーゼ、エステラーゼ、リパーゼ、カルボヒドラーーゼ、ヌクレアーゼ、セルラーゼ及びアミラーゼが含まれる。

プロテアーゼの具体例は、ペプシン、トリプシン、キモトリプシン、コラーゲナーゼ、ケラチナーゼ、エラスターーゼ、スプチリシン、BPN、パパイン、プロメリン、カルボキシペプチターゼA及びB、アミノペプチターゼ、アスパーギロペプチターゼA及びBであり、市販品として、サビナーゼ、アルカラーゼ（ノボインダストリー社）、API 21（昭和電工（株））、マクサカル（ギストプロケイデス社）、特開平5-43892号公報記載のプロテアーゼK-14もしくはK-16がある。

エステラーゼの具体例は、ガストリックリパーゼ、バンクレアチックリパーゼ、植物リパーゼ類、ホスホリパーゼ類、コリンエステラーゼ類及びホスホターゼ類がある。

リパーゼの具体例としては、リボラーゼ（ノボインダストリー社）等の市販のリパーゼを用いることができる。

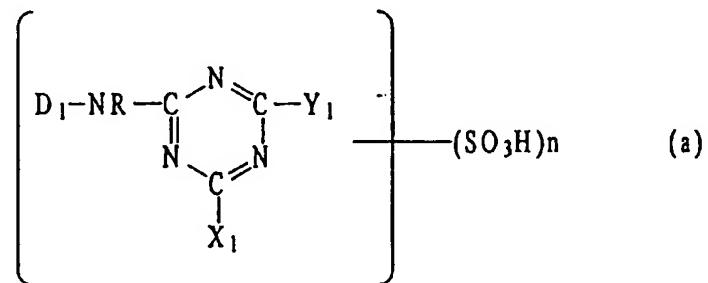
カルボヒドラーーゼの具体例としては、セルラーゼ、マルターゼ、サッカラーゼ、アミラーゼ、ペクチナーゼ、リゾチーム、 α -グリコシダーゼ及び β -グリコシダーゼが挙げられる。

また、セルラーゼとしては市販品のセルザイム（ノボインダストリー社）、特

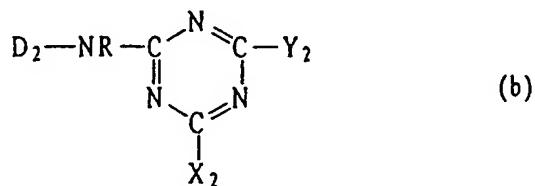
開昭 63 - 264699 号公報の請求項 4 記載のセルラーゼが使用でき、アミラーゼとしては市販のターマミル（ノボインダストリー社）等が使用できる。

酵素安定剤として還元剤（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、カルシウム塩、マグネシウム塩、ポリオール、ホウ素化合物等）を用いることができる。

各種の青味付剤も必要に応じて配合できる。例えば次の式(a)及び式(b)の構造のものが採用される。



（式中、D₁は青色乃至紫色のモノアゾ、ジスアゾ又はアントラキノン系色素残基を表わし、X₁及びY₁は水酸基；アミノ基、水酸基、スルホン酸基、カルボン酸基又はアルコキシ基で置換されていることもある脂肪族アミノ基；ハロゲン原子、水酸基、スルホン酸基、カルボン酸基、低級アルキル基又は低級アルコキシ基で置換されていることもある芳香族アミノ基又は環状脂肪族アミノ基を表わし、Rは水素原子又は低級アルキル基を表わす。ただし、Rが水素原子を表わす場合であって、①X₁及びY₁が同時に水酸基又はアルカノールアミノ基を表わす場合、並びに②X₁及びY₁のいずれか一方が水酸基であり、他方がアルカノールアミノ基である場合を除く。nは2以上の整数を表わす。）



（式中、D₂は青色乃至紫色のアゾ又はアントラキノン系色素残基を表わし、R

は水素原子又は低級アルキル基を表わし、X₂及びY₂は同一又は相異なるアルカノールアミノ基又は水酸基を表わす。)

ケーキング防止剤としては、パラトルエンスルホン酸塩、キシレンスルホン酸塩、酢酸塩、スルホコハク酸塩、タルク、微粉末シリカ、粘土、酸化マグネシウム等が挙げられる。なお、微粉末シリカ等で多孔質のものは、非イオン性界面活性剤の担体として使用できる。また、粘土（スマクタイト状粘土）は、柔軟化剤としても効果的である。

酸化防止剤としては、第3ブチルヒドロキシトルエン、4,4'-ブチリデンビス-（6-第3ブチル-3-メチルフェノール）、2,2'-ブチリデンビス-（6-第3ブチル-4-メチルフェノール）、モノスチレン化クレゾール、ジスチレン化クレゾール、モノスチレン化フェノール、ジスチレン化フェノール、1,1'-ビス-（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン等が挙げられる。

蛍光染料として、4,4'-ビス-（2-スルホスチリル）-ビフェニル塩、4,4'-ビス-（4-クロロ-3-スルホスチリル）-ビフェニル塩、2-（ステリルフェニル）ナフトチアゾール誘導体、4,4'-ビス（トリアゾール-2-イル）スチルベン誘導体、ビス（トリアジニルアミノ）スチルベンジスルホン酸誘導体の1種又は2種以上を、組成物中に0～1重量%含有することができる。

香料としては、従来洗剤に配合される香料、例えば特開昭63-101496号公報記載の香料を使用することができる。

本発明の高密度洗剤組成物は粉末又は粒状の組成物であるが、その製造方法は特に限定されることはなく、従来より公知の方法を用いることができる。高嵩密度化は、例えば、噴霧乾燥粒子に非イオン界面活性剤を噴霧して高密度化する方法や、また吸油担体を含む粉体成分に直接非イオンを吸着させながら高密度化する方法が挙げられる。また、アルミノ珪酸塩として結晶性アルミノ珪酸塩を配合する場合は、造粒物の表面改質剤として使用するために、少量を造粒中又は造粒終了直前に添加してもよい。また、結晶性珪酸塩を配合する場合、結晶性珪酸塩は高嵩密度化時に添加するか、ドライブレンドにて添加した方が好ましい。またアルカリ金属炭酸塩を配合する場合はスラリー中、造粒中又はドライブレンドの何れに添加してもよい。

なお(a)成分のアミドアミンオキサイドは、噴霧乾燥工程の前に加えてもよいし、その工程の後で加えてもよい。

本発明の非イオン性高密度粒状洗剤組成物の平均粒径は、好ましい粉末物性を得るために 200 ~ 1000 μm 、特に 200 ~ 600 μm であることが望ましい。また、本発明の洗剤組成物の嵩密度は 0.5 ~ 1.2 g / ml、0.6 ~ 1.2 g / ml、さらに好ましくは 0.6 ~ 1.0 g / ml 程度である。

本発明の洗剤組成物は洗濯機洗浄、漬け置き洗浄などの洗浄方法、並びに衣類や水の量、汚れの度合い、機械の使用方法などにより、それぞれの洗浄に適した濃度にして使用することができる。例えば、洗濯機洗浄の場合、0.03 ~ 0.3 重量 % の洗浄濃度で使用することができる。

本発明によれば、生分解性に優れ、安全性にも優れたアミドアミンオキシド型界面活性剤を界面活性剤の主成分とすることによって、洗浄力の優れた非イオン性の高密度粒状洗剤組成物が得られる。

実施例

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

＜高密度粒状洗剤組成物の調製＞

表 1 の本発明品 1 は次の方法で調製した。

ゼオライト 1.0kg、LAS 0.5kg、AM 0.5kg、ソーダ灰 0.750g、PEG 0.1kg、蛍光染料 (4,4'-ビースー (2-スルホスチリル) -ビフェニル塩) 0.05kg から含水量 50 重量 % のスラリーを調製し、それを噴霧乾燥して得られた粉末をハイスピードミキサー (攪拌転動造粒機、深江工業株式会社) 中に投入し、ゼオライト 1.0kg、アミドアミンオキサイド (AO-1) 3.0kg、珪酸塩 (II) 2.0kg を加えて造粒し、更にゼオライト 0.5kg を加えて造粒し、得られた粒子に残りのゼオライト 0.5kg と酵素 0.1kg を乾式混合することにより、高密度粒状洗剤組成物を得た (平均粒径 420 μm 、嵩密度 800g / リットル (0.80 g / ml))。

その他の本発明品、比較品についても上記スキームに従い各配合割合をもって高密度粒状洗剤組成物を調製した。

ただし、本発明品 18、19、20、26 に配合した界面活性剤は噴霧乾燥の前のスラリーに加えた。本発明品 12 の多孔性シリカ化合物はハイスピードミキサーに加え、その分ハイスピードミキサーに加えるゼオライトの量を低減した。

本発明品 11、16、17 や比較品 1、9 のようにゼオライトの配合が少ない場合は、噴霧乾燥の前には添加せず、その後の工程に適切に分割して用いた。

比較品 9 では多孔性シリカ化合物をハイスピードミキサーに、珪酸塩やAO-1 などと同様に加えて造粒し、さらに 70 °C に加熱した所定量の AE-1 を加え造粒し、更にゼオライトを加えて造粒し、残りのゼオライトを更に加えて造粒し、高密度の粒状洗剤組成物を得た。

得られた高密度粒状洗剤組成物について下記の方法で洗浄力試験を行った。その結果を表 1 ~ 4 に示した。

<洗浄力試験>

(人工汚染布の調製)

下記組成の人工汚染液を布に付着して人工汚染布を調製した。人工汚染液の布への付着は、グラビアロールコーティングを用いて行った。人工汚染液を布に付着させ人工汚染布を作製する工程は、グラビアロールのセル容量 58cm³ / m²、塗布速度 1.0 m / min、乾燥速度 100 °C、乾燥時間 1 分間で行った。布は木綿金巾 2003 布（谷頭商店製）を使用した。

(人工汚染液の組成)

| | |
|----------------|-----------|
| ラウリン酸 | 0.44 重量% |
| ミリスチン酸 | 3.09 重量% |
| ペンタデカン酸 | 2.31 重量% |
| パルミチン酸 | 6.18 重量% |
| ヘプタデカン酸 | 0.44 重量% |
| ステアリン酸 | 1.57 重量% |
| オレイン酸 | 7.75 重量% |
| トリオレイン酸 | 13.06 重量% |
| パルミチン酸n-ヘキサデシル | 2.18 重量% |
| スクアレン | 6.53 重量% |

| | |
|-----------|----------|
| 卵白レシチン液晶物 | 1.94 重量% |
| 鹿沼赤土 | 8.11 重量% |
| カーボンブラック | 0.01 重量% |
| 水道水 | バランス。 |

(洗浄条件及び評価方法)

評価用洗浄剤水溶液 1 リットルに、上記で作成した 10 cm × 10 cm の人工汚染布を 5 枚入れ、ターゴトメーターにて 100 rpm で洗浄した。洗浄条件は次の通りである。

・洗浄条件

洗浄時間 10 分

洗浄剤濃度 0.067 %

水の硬度 4 ° D H

水温 20 °C

すぎ 水道水にて 5 分間

洗浄力は汚染前の原布及び洗浄前後の汚染布の 550 nm における反射率を自記色彩計（島津製作所製）にて測定し、次式によって洗浄率（%）を求め、5 枚の測定平均値を洗浄力として示した。

$$\text{洗浄率 (%)} = \frac{\text{洗浄後の反射率} - \text{洗浄前の反射率}}{\text{原布の反射率} - \text{洗浄前の反射率}} \times 100$$

表 1

| | | 本 明 品 | | | | | | | | | |
|-------------|-----------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 試料番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| (a) 成 分 配 合 | AO-1 | 30.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0 |
| | AO-2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | AO-3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| (b) 成 分 | ゼオライト | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 |
| | 多孔性シリカ化合物 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| (c) 成 分 | 炭酸ソーダ | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 |
| | 2号珪酸ソーダ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | ポリリン酸ソーダ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 |
| 珪酸塩 (II) | 20.0 | 20.0 | 0 | 0 | 10.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 |
| | 珪酸塩 (III) | 0 | 0 | 20.0 | 10.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| その他 | アニオソ界面活性剤 | LAS 5.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | オリゴマー | AM 5.0 | AM 5.0 | AM 5.0 | AM 5.0 | AM 5.0 | AM 5.0 | AM 5.0 | AM 5.0 | AM 5.0 | AM 5.0 |
| その他の成分 | その他の成分 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 共通成分 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| 合計 (%) | | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 結果 洗浄率 (%) | | 73.1 | 75.2 | 75.0 | 75.2 | 75.5 | 76.2 | 75.5 | 75.8 | 75.0 | |

表2

| | | 本発明品 | | | | | | | | | |
|-----------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|--------|--------|-------|
| | | 試料番号 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| (a) | AO-1 | | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 30.0 |
| 成 分 | AO-2 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | AO-3 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| (b) 成 分 | ゼオライト | 30.0 | 10.0 | 25.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 30.0 |
| 合 成 成 分 | 多孔性シリカ化合物 | 0 | 0 | 5.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| (c) 成 分 | 炭酸ソーダ | 7.5 | 14.5 | 7.5 | 9.5 | 9.5 | 14.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 |
| 成 分 | 2号珪酸ソーダ | 0 | 5.0 | 0 | 5.0 | 10.0 | 10.0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 成 分 | ポリリン酸ソーダ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 珪酸塩 (II) | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 10.0 | 5.0 | 0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 |
| 珪酸塩 (III) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| その他の成分 | アニオノン界面活性剤 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 重 盤 % | AE-1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| その他の成分 | オリゴマー | PA 5.0 | AM 5.0 | HDS 10.0 | AM 5.0 | AM 5.0 | 0 |
| 共通成分 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 合計 (%) | | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 結果 | 洗浄率 (%) | 74.6 | 69.5 | 73.3 | 74.7 | 74.5 | 74.0 | 78.4 | 79.6 | 73.8 | |

表 3

| | | 品 明 燥 木 | | | | | | | | | |
|---------|------------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|----------|
| | | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 |
| (a) 成分 | AO-1 | 30.0 | 30.0 | 25.0 | 35.0 | 0 | 0 | 25.0 | 15.0 | 30.0 | 30.0 |
| | AO-2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 35.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | AO-3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 35.0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| (b) 成分 | ゼオライト | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 20.0 | 20.0 |
| | 多孔性シリカ化合物 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| (c) 成分 | 炭酸ソーダ | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 |
| | 2号珪酸ソーダ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | ポリリン酸ソーダ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 珪酸 塩 (II) | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 |
| その他成分 | 珪酸 塩 (III) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | アニオシン界面活性剤 | FA 5.0 | LAS 5.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | LAS 10.0 | LAS 15.0 |
| | AE-1 | 0 | 5.0 | 5.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 他の成分 | オリゴマー | AM 5.0 | AM 5.0 | AM 1.0 | AM 5.0 | AM 5.0 |
| | その他の成分 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 共通成分 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 6.5 | 2.5 | 2.5 | 12.5 | 22.5 | 7.5 | 2.5 |
| 合 計 (%) | | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 結果 | 洗浄率 (%) | 74.1 | 74.2 | 75.2 | 72.8 | 69.5 | 69.0 | 66.7 | 68.0 | 71.0 | 69.5 |

表4

| 配 合 成 分 名 | 試料番号 | 比 較 品 | | | | | | | | |
|-----------------------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| (a) 成 分 | AO-1 | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 35.0 | 30.0 | 25.0 | 10.0 | 0 | 0 |
| | AO-2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | AO-3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| (b) 成 分 | ゼオライト | 3 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 10.0 |
| | 多孔性シリカ化合物 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 20.0 |
| (c) 成 分 | 炭酸ソーダ | 7.5 | 0 | 3.0 | 0 | 3.0 | 3.0 | 7.5 | 7.5 | 7.5 |
| | 2号硫酸ソーダ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | ポリリン酸ソーダ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 珪酸塩(II) | 20.0 | 0 | 0 | 3.0 | 0 | 0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 |
| | 珪酸塩(III) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| その他 成 分 | アニオン界面活性剤 | 0 | 0 | 0 | AS 5.0 | LAS 5.0 | LAS 0 | 35.0 | 0 | 0 |
| | AE-1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5.0 | 0 | 0 | 35.0 |
| | オリゴマー | AM 5.0 | AM 5.0 | AM 5.0 | AM 5.0 | AM 5.0 | AM 5.0 | AM 5.0 | AM 5.0 | AM 5.0 |
| | その他の成分 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 共通成分 | 29.5 | 30.0 | 27.0 | 27.0 | 27.0 | 27.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| | 合計(%) | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 結果 | 洗浄率(%) | 51.5 | 55.1 | 56.1 | 56.8 | 57.3 | 57.9 | 55.1 | 60.2 | 61.9 |

- ・AO-1：ラウロイルアミドプロピルジメチルアミンオキサイド
- ・AO-2：ミリスチロイルアミドジメチルアミンオキサイド
- ・AO-3：セチロイルアミドジメチルアミンオキサイド
- ・ゼオライト（結晶性アルミニノ珪酸塩：組成 $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 、平均粒子径 $2 \mu m$ 、イオン交換容量 $290 \text{CaCO}_3 \text{ mg/g}$ 、M は Na、K）
- ・多孔性シリカ化合物：チキソレックス 25（コフランケミカル社製）
 - ・ポリリン酸ソーダ：トリポリリン酸ソーダ（TP）、ヘキサメタリン酸ソーダ（HP）
 - ・珪酸塩（II）：組成 $M_2O \cdot 1.8 SiO_2 \cdot 0.02M' O$ （ここで、M : Na、K、K / Na = 0.03、M' = Ca、Mg、Mg / Ca = 0.01）、イオン交換容量 $290 \text{CaCO}_3 \text{ mg/g}$ 、平均粒子径 $30 \mu m$ （一般式（II）で表わされる結晶性珪酸塩）
 - ・珪酸塩（III）：組成 $M_2O \cdot 2SiO_2$ 、イオン交換容量 $224 \text{CaCO}_3 \text{ mg/g}$ 、平均粒子径 $30 \mu m$ （一般式（III）で表わされる結晶性珪酸塩）
- ・アニオン界面活性剤：
 - ・LAS：直鎖アルキル(C_{12})ベンゼンスルホン酸Na塩
 - ・AS：アルキル(C_{12})硫酸エステルNa塩
 - ・FA：パルミチン酸Na塩
 - ・AE-1：ノニオン界面活性剤、ポリオキシエチレンドデシルエーテル（HLB, 13.1）
 - ・AM：アクリル酸/マレイン酸（モル比 7/3）コポリマーのNa塩、平均分子量 7万
 - ・PA：ポリアクリル酸Na塩、平均分子量 8000
 - ・HIDS：ヒドロキシイミノジコハク酸誘導体
 - ・ASDA：アスパラギン酸ジ酢酸誘導体
 - ・PEG：平均分子量 7千のポリエチレングリコール
 - ・共通成分：PEG 1%、酵素 [API-21H (昭和電工(株)製)] 、リ

ポラーゼ 100T (ノボノルディスク社製)、セルザイム 0.1T (ノボノルディスク社製)、ターマミル 60T (ノボノルディスク社製) を 2 : 1 : 1 : 1 で混合したもの] 1 %、蛍光染料 0.5 % と、芒硝であり、芒硝で全体の量が 100 % になるように調整した。

実施例 2

<高密度粒状洗剤組成物の調製>

表 5 の本発明品 29 は次の方法で調製した。

ゼオライト 1.0kg、LAS 0.5kg、AM 0.5kg、ソーダ灰 0.75kg、PEG 0.1kg、蛍光染料 (4,4'-ビス-(2-スルホスチリル)-ビフェニル塩) 0.05kg、アミドアミンオキサイド (AO-1) の水溶液 3.0 kg (AO-1 として) から含水量 50 重量% のスラリーを調製し、それを噴霧乾燥して得られた粉末をハイスピードミキサー (攪拌転動造粒機、深江工業株式会社) 中に投入し、ゼオライト 1.0 kg、珪酸塩 (II) 2.0kg を加えて造粒し、更にゼオライト 0.5kg を加えて造粒し、得られた粒子に残りのゼオライト 0.5kg と酵素 0.1kg を乾式混合することにより高密度粒状洗剤組成物を得た (平均粒径 430μm、高密度 780 g / リットル (0.78 g / ml))。

その他の本発明品、比較品についても上記スキームに従い、各配合割合をもつて高密度粒状洗剤組成物を調製した。

ただし、本発明品 33 に配合した ASDA は噴霧乾燥の前のスラリーに加えた。比較品 13 では多孔性シリカ化合物をハイスピードミキサーに、珪酸塩などと同様に加えて造粒し、70 °C に加熱した所定量の AE-1 を加え造粒し、ゼオライトを加えて造粒し、残りのゼオライトを更に加えて造粒し、高密度の粒状洗剤組成物を得た。

得られた高密度粒状洗剤組成物について下記の方法で洗浄力試験を行った。その結果を表 5 に示した。

<洗浄力試験>

(人工汚染布の調製)

実施例 1 と同じ人工汚染液を布に付着して人工汚染布を調製した。人工汚染液の布への付着は、グラビアロールコーティングを用いて行った。人工汚染液を布に付

着させ人工汚染布を作製する工程は、グラビアロールのセル容量 58cm³ / m²、塗布速度 1.0 m / min、乾燥速度 100 °C、乾燥時間 1 分間で行った。布は木綿金巾 2003 布（谷頭商店製）を使用した。

$$\text{洗浄率} (\%) = \frac{\text{洗浄後の反射率} - \text{洗浄前の反射率}}{\text{原布の反射率} - \text{洗浄前の反射率}} \times 100$$

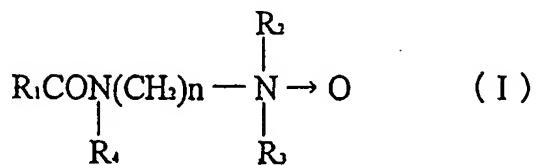
表5

| | | 本発明品 | | | | | | 比較品 | | | |
|-------------|-----------|------------|-------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| | | 試料番号 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| (a) 成分 | AO-1 | 30.0 | 35.0 | 30.0 | 30.0 | 35.0 | 35.0 | 35.5 | 0 | 0 | 0 |
| (b) 成分 | ゼオライト | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 30.0 | 20.0 | 3.0 | 30.0 | 30.0 | 10.0 | 10.0 |
| 配 合 成 分 | 多孔性シリカ化合物 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 20.0 |
| (c) 成分 | 炭酸ソーダ | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 0 | 7.5 | 7.5 | 7.5 |
| | 珪酸塩(II) | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 |
| 配 合 成 分 | アニオン活性剤 | LAS 5.0 | 0 | FA 5.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | LAS 35.0 | 0 | 0 |
| 重 量 % | AE-1 | 0 | 0 | 0 | 5.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 35.0 |
| | AM | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| そ の 他 の 成 分 | ASDA | 0 | 0 | 0 | 0 | 10.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 共通成分 | | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 29.5 | 30.0 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| 合計 (%) | | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 結果 | 洗浄率 (%) | 74.5 | 76.1 | 75.4 | 75.6 | 80.8 | 53.0 | 56.4 | 62.8 | 62.5 | |

なお、表 5 中の記号は、表 1 ~ 4 と同じである。

請求の範囲

1. (a) 下記一般式 (I) で表されるアミドアミンオキサイド型界面活性剤 15 ~ 50 重量%



式中、R₁は炭素数 10 ~ 20 のアルキル基又はアルキレン基、R₂、R₃は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基又はアルキレン基または H である。R₄は H、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又はアルキレン基、n は 1 ~ 5 である。

(b) アルミノ珪酸塩 5 ~ 60 重量%

(c) アルカリ剤 5 ~ 60 重量%

を含有し、嵩密度が 0.6 ~ 1.2 g / ml ある高密度粒状洗剤組成物。

2. アルカリ剤(c) が次の (II) 式又は/及び (III) 式の結晶性珪酸塩である請求項 1 記載の組成物。



式中、M は周期律表の Ia 族元素を表し、Me は IIa 族元素、IIb 族元素、IIIa 族元素、IVa 族元素又は VIII 族元素から選ばれる 1 種又は 2 種以上の組み合わせを示し、y / x = 0.5 ~ 2.6、z / x = 0.01 ~ 1.0、w = 0 ~ 20、n / m = 0.5 ~ 2.0 である。



式中、M はアルカリ金属を表し、 $x' = 1.5 \sim 2.6$ 、 $y' = 0 \sim 20$ である。

3. (b) が結晶性アルミノシリケートである請求項 1 記載の組成物。

4. アニオン界面活性剤及び／又はノニオン界面活性剤(a')を、前記(a)との重量比で、 $(a')/(a) = 1/100 \sim 100/100$ の割合で含有する請求項 1 記載の組成物。

5. アニオン界面活性剤が炭素数 10～18 の高級脂肪酸塩、炭素数 10～18 の直鎖又は分岐鎖の 1 級又は 2 級アルコールの硫酸エステル塩、炭素数 8～20 のアルコールのエトキシレート化物の硫酸エステル塩、アルキル基の炭素数が 8～16 のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩及び α -スルホ脂肪酸塩及び α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 4 記載の組成物。

6. ノニオン界面活性剤がポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリコールエーテル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー及びアルカノイルN-メチルグルカミンから選ばれる少なくとも 1 種以上である請求項 4 記載の組成物。

7. 20-40 重量%の (a)、8-30 重量%の (b) および 10-40 重量%の (c) を含む請求項 1 記載の組成物。

8. (c) アルカリ剤のうち 30-80 重量%が結晶性シリケートである請求項 1 または 7 記載の組成物。

9. 平均分子量が 1,000～100,000 であるポリカルボキシレートを含有する請

求項 1 記載の組成物。

10. 有機ビルダーとしてアスパラギン酸ジ酢酸塩及び／又はヒドロキシイミノジコハク酸塩を 0.5 ~ 20 重量% 含有する請求項 1 記載の組成物。

11. 有機ビルダーとしてアスパラギン酸ジ酢酸塩を 1.0 ~ 5 重量% 含有する請求項 1 記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00666

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C11D1/75, C11D3/08, C11D17/00, C11D1/83

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C11D1/00-19/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP, 6-293896, A (Nippondenso Co., Ltd. and another), October 21, 1994 (21. 10. 94) (Family: none) | 1 - 11 |
| A | JP, 61-283695, A (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.), December 13, 1986 (13. 12. 86) & JP, 5-72956, B2 | 1 - 11 |
| A | JP, 47-34604, A (Unilever N.V.), November 22, 1972 (22. 11. 72) & NL, 7204495, A & DE, 2215371, A & BE, 781434, A & FR, 2132274, A & ZA, 7202200, A & US, 3843563, A & GB, 1379024, A & CA, 974138, A & CH, 574494, A & JP, 57-34320, B & DE, 2215371, C & NL, 179066, B | 1 - 11 |
| A | PARRIS, Nicholas et al. 'Soap Based Detergent Formulation: XXIV. Sulfobetaine Derivatives of Fatty Amides', Journal of American Oil Chemists' | 1 - 11 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
 - "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 - "E" earlier document but published on or after the international filing date
 - "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 - "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 - "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

| | |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search June 3, 1997 (03. 06. 97) | Date of mailing of the international search report June 10, 1997 (10. 06. 97) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No. | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00666

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | Society (Chicago, USA) Vol. 54, No. 7 (1977) p. 294-296 | |
| A | PARRIS, Nicholas et al. 'Soap Based Detergent Formulation: V. Amphoteric Lime Soap Dispersing Agents', Journal of American Oil Chemists' Society (Chicago, USA) Vol. 50, No. 12 (1973) p. 509-512 | 1 - 11 |
| A | JP, 50-59572, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), May 22, 1975 (22. 05. 75) & JP, 51-33224, B2 | 1 - 11 |
| A | JP, 58-79099, A (Unilever N.V.), May 12, 1983 (12. 05. 83) & US, 4375421, A & EP, 77674, A1 & AU, 8289408, A & NO, 8203457, A & BR, 8206061, A & ZA, 8207062, A & JP, 59-52198, B2 & CA, 1186966, A | 1 - 11 |
| A | JP, 57-150649, A (Emery Industries, Inc.), September 17, 1982 (17. 09. 82) & US, 4367151, A & US, 4370273, A & CA, 1183867, A | 1 - 11 |

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. C11D1/75, C11D3/08, C11D17/00, C11D1/83

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. C11D1/00-19/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | JP, 6-293896, A (日本電装株式会社外1), 21. 10月. 1994 (21. 10. 94) (ファミリーなし) | 1-11 |
| A | JP, 61-283695, A (川研ファインケミカル株式会社), 13. 12月 1986 (13. 12. 86) & JP, 5-72956, B2 | 1-11 |
| A | JP, 47-34604, A (エリ-パー-ナ-ムロゼン-ベンノ-トシャー), 22. 11月. 1972 (22. 11. 72) & NL, 7204495, A & DE, 22 15371, A & BE, 781434, A & FR, 2132274, A & ZA, 7202200, A & US, 3843563, A & GB, 13 79024, A & CA, 974138, A & CH, 574494, A & JP, 57-34320, B & DE, 2215371, C & | 1-11 |

 C欄の書きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

| | |
|---|---|
| 国際調査を完了した日 03.06.97 | 国際調査報告の発送日 10.06.97 |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官(権限のある職員) 大久保元浩印 4H 8828 電話番号 03-3581-1101 内線 3445 |

C(続き) 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | NL, 179066, B PARRIS, Nicholas et al. 'Soap Based Detergent Formulation:XXIV. Sulfobetaine Derivatives of Fatty Amides', Journal of American Oil Chemists' Society (Chicago, USA) vol. 54, no. 7 (1977) p. 294-296 | 1-11 |
| A | PARRIS, Nicholas et al. 'Soap Based Detergent Formulation:V. Amphoteric Lime Soap Dispersing Agents', Journal of American Oil Chemists' Society (Chicago, USA) vol. 50, no. 12 (1973) p. 509-512 | 1-11 |
| A | JP, 50-59572, A (三洋化成工業株式会社), 22. 5月. 1975 (22. 05. 75) & JP, 51-33224, B2 | 1-11 |
| A | JP, 58-79099, A (エリーバーナム-ゼンソートシャーブ), 12. 5月. 1983 (12. 05. 83) & US, 4375421, A & EP, 77674, A1 & AU, 8289408, A & NO, 8203457, A & BR, 8206061, A & ZA, 8207062, A & JP, 59-52198, B2 & CA, 1186966, A | 1-11 |
| A | JP, 57-150649, A (エリーバーナム-ストリーズ インコーポレーテッド), 17. 9月. 1982 (17. 09. 82) & US, 4367151, A & US, 4370273, A & CA, 1183867, A | 1-11 |